

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302438

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

|                          |       |                      |
|--------------------------|-------|----------------------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I                  |
| C 0 8 J 9/36             |       | C 0 8 J 9/36         |
| B 0 1 D 39/16            |       | B 0 1 D 39/16 C      |
| 71/34                    |       | 71/34                |
| C 0 8 J 7/02             | C E W | C 0 8 J 7/02 C E W A |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平10-131231     | (71)出願人 | 000223045<br>東洋濾紙株式会社<br>東京都中央区日本橋本町3丁目2番13号 |
| (22)出願日  | 平成10年(1998)4月24日 | (72)発明者 | 山本 隆雅<br>栃木県宇都宮市江曾島本町22-3 東洋濾紙株式会社技術センター内    |
|          |                  | (72)発明者 | 田中 昭成<br>栃木県宇都宮市江曾島本町22-3 東洋濾紙株式会社技術センター内    |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 福田 尚夫                                    |

(54)【発明の名称】 高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 溶出物成分を含まず、優れた親水性を有し、且つ高い機械的強度、寸法安定性を有する高強度親水性ポリフッ化ビニリデン膜を得ることを目的とする。

【解決手段】 疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、溶剤にて湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させ、もしくは湿潤可能な溶剤にポリビニルピロリドンと重合開始剤とを溶解した溶液に接触させ、湿潤状態を保持したまま、120℃以上の温度条件下にて、ポリビニルピロリドンが架橋し、水不溶化するのに十分な時間曝すことにより、親水化と同時に膜の機械的強度を向上させ高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、溶剤にて湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤を含む溶液に接触させ、湿潤状態を保持したまま、120℃以上の温度条件下にて、ポリビニルピロリドンが架橋し、水不溶化するのに十分な時間曝し、機械的強度を向上させることを特徴とする高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法によって得られた高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

【請求項3】 疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、湿潤可能な溶剤にポリビニルピロリドンと重合開始剤とを溶解した溶液に接触させ、湿潤状態を保持したまま、120℃以上の温度条件下にて、ポリビニルピロリドンが架橋し、水不溶化するのに十分な時間曝し、機械的強度を向上させることを特徴とする高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項4】 請求項3の製造方法によって得られた高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体の汙過に使用する親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、電子工業用水、製薬、食品用水等の多くの分野で除菌・精製汉過に広く利用されており、特に、フィルターの滅菌を伴うような用途においては、優れた耐熱性、高い機械的強度、寸法安定性を有する膜の要望が高まっている。

【0003】従来、ポリフッ化ビニリデン多孔質膜のような疎水性ポリマー膜を親水化処理する方法については、多くの研究が成されており、特公昭61-2005号公報には、疎水性ポリフッ化ビニリデン膜を非イオン性表面活性剤で親水化処理する方法が開示されている。しかし、この製造方法による親水性ポリフッ化ビニリデン膜は、非イオン性表面活性剤が膜に固定化されていないため、汉液がその溶出物により汚染されるという問題がある。

【0004】また、特開平7-3043号公報には、疎水性膜に親水性ポリマーとしてポリビニルピロリドンとを固定化させる方法が開示されている。しかし、この方法によって得られた多孔質膜は、高温での繰り返し滅菌により、多孔質膜の親水性が失われるという欠点がある。

【0005】他方、膜自体の機械的強度を高める方法についても多くの研究が成されており、特表平7-507237号公報には、不織布やフィラメントのグリッドを膜と一体化することによって機械的強度を高める方法が開示されている。しかし、この方法においては、不織布

等が膜中に埋設されているため、多孔質膜の空孔率が低くなり、ひいては汉過流量が低下し、実用上問題となっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの状況に鑑み、溶出物成分を含まず、優れた親水性を有し、且つ高い機械的強度、寸法安定性を有する高強度親水性ポリフッ化ビニリデン膜を得ることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、溶剤にて湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤を含む溶液に接触させ、もしくは湿潤可能な溶剤にポリビニルピロリドンと重合開始剤とを溶解した溶液に接触させ、湿潤状態を保持したまま、120℃以上の温度条件下にて、ポリビニルピロリドンが架橋し、水不溶化するのに十分な時間曝すことにより、優れた親水性と同時に膜の高い機械的強度を有する高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得る。

## 【0008】

【実施の形態】本発明に用いられるポリフッ化ビニリデンは、特に限定されるものでなく、ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、及びこれらの混合物などが挙げられる。疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の膜厚は通常20μm〜200μm、好ましくは50μm〜150μmである。また、膜の孔径は、通常0.01μm〜10μm、好ましくは0.05μm〜5μmである。

【0009】多孔質膜の表面及び内部に架橋させるポリビニルピロリドンは、次ぎの数式1に示すK値が15〜120のものであり、また平均分子量が10,000〜2,800,000のものを単独または混合して使用できる。

## 【0010】

## 【数式1】

$$\frac{10g\eta_{rel}}{C} = \frac{75K\alpha^2}{1+1.5K\alpha C} + K\alpha$$

K = 1000K<sub>0</sub>  
 C : 溶液100ml中のg数  
 η<sub>rel</sub> : 溶媒に対する溶液の粘度

【0011】重合開始剤としては、過硫酸塩類であり、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等を用いることができる。

【0012】ポリビニルピロリドン及び重合開始剤の溶液中の濃度は、その種類によって決定されるが、通常、ポリビニルピロリドンは0.1〜20wt%、好ましく

は1～10wt%、重合開始剤は0.1～30wt%、好ましくは1～20wt%である。

【0013】また、疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜をポリビニルピロリドン及び重合開始剤とを含む溶液に接触させる前、もしくはポリビニルピロリドン及び重合開始剤とを含む溶液に接触させる際に湿潤化する場合の溶剤は、疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜に対し、溶解力を有する溶剤以外であり、且つ次の重合・架橋反応を阻害しないものであれば使用することができ、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類であり、好ましくはコストの点からイソプロピルアルコールである。

【0014】また更に、疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を前記溶剤にて湿潤化させた後にポリビニルピロリドン及び重合開始剤とを含む溶液に接触させる場合、ポリビニルピロリドン及び重合開始剤とを溶解する溶剤としては、重合・架橋反応を阻害しないものであれば使用することができ、最も好ましい溶剤は水である。しかし、水は大気圧においてその沸点が100℃であることから、水が蒸発して膜が乾燥し反応を阻害するのを防ぐため、加圧した密閉容器内で反応を行う必要がある。もし反応中に膜が乾燥すると、その部分には親水性が付与されないこととなる。

【0015】疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜をポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させる方法としては、浸漬や塗布、噴霧等の方法を用いることができる。

【0016】反応を行う温度及び時間については、ポリフッ化ビニリデンの種類や本発明で得られる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の用途で任意に選択できる。例えば、ポリフッ化ビニリデンとしてホモポリマーを用い、121℃でのオートクレーブ滅菌操作を伴う用途に

使用する場合、使用温度以上からポリフッ化ビニリデンホモポリマーの融点以下の温度、具体的には、121℃以上170℃以下の温度範囲で反応を行う。反応時間は、膜の形状や量によって異なるが、一般的に温度が高いほど短時間でよい。この架橋反応時の温度が少なくとも120℃以上であることにより、反応が促進されて繰り返しの加熱後も親水性が低下しない優れた耐熱性を有し、且つ所謂アニーリング効果が生じて高い機械的強度、寸法安定性を有する膜が得られる。

【0017】

【実施例】以下に実施例によって、本発明を具体的に説明する。

【0018】

【実施例1～3】孔径0.2 $\mu$ m、膜厚100 $\mu$ mの疎水性ポリフッ化ビニリデンホモポリマー膜(50mm幅×1m長)を用意した。この膜をイソプロピルアルコールで湿潤させ、その後水洗してイソプロピルアルコールを水で置換した。次いで、ポリビニルピロリドン(K-30、平均分子量40,000、和光純薬工業製)と重合開始剤として過硫酸カリウム(1級、関東化学製)を表1に示す濃度で水溶液(反応溶液)として用意し、水で湿潤した疎水性ポリフッ化ビニリデン膜を前記溶液に3分間浸漬させて、水を反応溶液と置換した。前記膜をポリエチレンテレフタレート製のフィルムに挟み、ステンレス製ロールに巻き取り耐圧密閉容器に入れ、表1に示す反応条件で架橋反応を進行させた。反応終了後は充分水洗・乾燥し、本発明の多孔質膜を得た。またこれら実施例に対し、先行技術である特開平7-3043号公報記載の技術に基づいた比較例1についても、同様に表1に併記した。

【0019】

【表1】

|      | 反応条件          |               | 温度<br>(℃) | 時間<br>(hr) |
|------|---------------|---------------|-----------|------------|
|      | ① 濃度<br>(wt%) | ② 濃度<br>(wt%) |           |            |
| 実施例1 | 2             | 7             | 150       | 5          |
| 実施例2 | 3             | 7             | 150       | 5          |
| 実施例3 | 4             | 7             | 150       | 5          |
| 比較例1 | 3             | 7             | 90        | 5          |

① 濃度：ポリビニルピロリドン

② 濃度：過硫酸カリウム

【0020】

【比較例2】さらに従来の一的手法である、疎水性ポリフッ化ビニリデンホモポリマー膜をプルロニックL121(ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体から成る非イオン性表面活性剤)を5wt%含むメタノール溶液に浸漬した後、50℃にて15分間乾燥し、親水化膜を得、これを比較例2として、以下に比較例1とともに本発明の各実施例と対比した。

滅菌後の親水性(膜が完全に濡れるまでの時間 sec)

【0021】

【実施例1～3及び比較例1～2の親水性評価試験及び結果】実施例1～3及び比較例1～2で得られた膜を、126℃60分のオートクレーブ滅菌を繰り返し行い、滅菌後の親水性を評価した。結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

|      | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目   | 5回目 | 6回目 |
|------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
| 実施例1 | 1以下 | 1   | 1   | 1     | 1   | 2   |
| 実施例2 | 1以下 | 1以下 | 1以下 | 1以下   | 1以下 | 1以下 |
| 実施例3 | 1以下 | 1以下 | 1以下 | 1以下   | 1以下 | 1以下 |
| 比較例1 | 2   | 8   | 30  | 300   | 550 | 600 |
| 比較例2 | 30  | 120 | 300 | 600以上 |     |     |

【0023】実施例1～3で得られた膜は、オートクレーブ滅菌後も親水性を保ち、比較例1～2で得られた膜と比べ、明らかに加熱後も親水性が低下しない優れた耐熱性を有した。

【0024】

【実施例1～3及び比較例1～2の機械的強度評価試験及び結果】実施例1～3及び比較例1～2で得られた膜をφ4.7mmに打ち抜き、その中心点(φ1.1mm)に圧力をかけて、膜が割れる時の圧力(破裂強度)を測定した。結果を表3に示す。

【0025】

【表3】膜の強度(kg/cm<sup>2</sup>)

|      |     |
|------|-----|
| 実施例1 | 1.4 |
| 実施例2 | 1.6 |

寸法変化率

|      | 滅菌前(mm) | 滅菌後(mm) | 変化率(%) |
|------|---------|---------|--------|
| 実施例1 | 47.0    | 46.9    | 0.2    |
| 実施例2 | 47.0    | 47.0    | 0.0    |
| 実施例3 | 47.0    | 46.9    | 0.2    |
| 比較例1 | 47.0    | 46.3    | 1.5    |
| 比較例2 | 47.0    | 46.4    | 1.3    |

【0029】実施例1～3で得られた膜は、比較例1～2で得られた膜と比べ、オートクレーブ滅菌後の寸法変化率が小さく、優れた寸法安定性を有している。

【0030】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明によって得られる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、溶出成分を

実施例3 1.7

比較例1 0.7

比較例2 0.7

【0026】実施例1～3で得られた膜は、比較例1～2で得られた膜と比べ約2倍以上破裂強度(機械的強度)が強い。

【0027】

【実施例1～3及び比較例1～2の寸法安定性の性能評価試験及び結果】実施例1～3及び比較例で得られた膜をφ4.7mmに打ち抜き、126℃60分のオートクレーブ滅菌を行い、滅菌前後の寸法変化を評価した。結果を表4に示す。

【0028】

【表4】

含まず、優れた親水性を有し、且つ機械的強度、寸法安定性が高い膜である。従って、本発明によって得られる高強度親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、熱による滅菌操作等を伴う、過酷な条件下において非常に有用である。